

ESTUDO E AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DA ADSORÇÃO DE ÍONS MANGANÊS POR ZEÓLITAS ATIVADAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

REIS, F.D.¹, CUNHA, E.C.², LEÃO, V.A.³

¹Universidade Federal de Ouro Preto. flaviadonaria@gmail.com

²Universidade Federal de Ouro Preto. metalurgica_ec@hotmail.com

³Universidade Federal de Ouro Preto. versiane@demet.ufop.br

RESUMO

As propriedades físico-químicas das zeólitas aliadas a sua disponibilidade e seu baixo custo viabilizam técnica e economicamente sua aplicação em vários processos industriais. Seguindo esta linha, atualmente tem-se dado enfoque para utilização de zeólitas na adsorção de metais no tratamento de água e de efluentes industriais. Assim, o presente trabalho teve como objetivo a caracterização tecnológica de uma zeólita, visando atestar a viabilidade de sua utilização na remoção de íons $Mn^{2+}(aq)$ e avaliar o efeito da variação das condições experimentais na remoção por adsorção, obtendo, assim, as melhores condições para aplicação da zeólita no processo de adsorção de manganês presente em solução aquosa. O material utilizado neste trabalho foi proveniente de um rejeito de catalisador de craqueamento de petróleo composto por zeólita sintética. Inicialmente, realizou-se a ativação da zeólita com solução de NaOH, 1 mol.L⁻¹. A partir da ativação, foi feita a caracterização tecnológica da mesma e sua aplicação nos ensaios de adsorção com solução sintética de $Mn^{2+}(aq)$ a 50 mg.L⁻¹, realizados em batelada. Foram investigados valores de pH entre 4 e 8, e temperatura entre 25°C e 70°C. Observou-se que a zeólita foi identificada, por difração de raios-X, como Faujasita. O pH ótimo de adsorção sem risco de remoção por precipitação foi de 6,5 e a melhor temperatura, 25°C. O tempo de equilíbrio da adsorção do $Mn^{2+}(aq)$ por adsorção foi de 4 horas. Nessas condições, obteve-se um carregamento de 10,8mg Mn^{2+}/g zeólita. Os resultados mostraram o potencial de aplicação deste material para processos de remoção de íons manganês presentes em soluções aquosas.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; manganês; zeólita; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Zeolites have important chemical properties which combined with their availability and low-cost support their application in various industrial processes. Currently, much attention has been given to their use for metal sorption from wastewaters and industrial effluents. Therefore, the present study carried out a technological characterization of a waste zeolite sample followed by assessing its application in the removal of Mn^{2+} ions, through the different experimental conditions. The material used in this work was a spent petroleum cracking catalyst comprising synthetic zeolite. Synthetic Mn^{2+} solutions containing 50mg.L⁻¹ were employed in the sorption experiments, in batch conditions. The pH values were set between 4 and 8 and temperature in the 25°C - 70°C range. The zeolite phase was identified by X-ray diffraction was a faujasite. The optimum pH for manganese sorption without risking concomitant precipitation was 6.5 and the optimum temperature value was 25°C. The time required for equilibrium to be achieved was 4 hours, which enabled to attain a loading of 10.8mg Mn^{2+}/g zeolite. The results herein presented confirmed the potential application of this material for manganese ions sorption.

KEYWORDS: adsorption; manganese; zeolite; wastewater treatment.

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes industriais, principalmente os provenientes da atividade minero-metalúrgica, podem apresentar teores elevados de manganês, da ordem de 50mg.L^{-1} ou superior (SILVA, 2007). Este tipo de efluente, como qualquer outro, deve ser previamente tratado antes de sua liberação no meio-ambiente. Como os íons manganês em solução apresentam uma química complexa, o seu tratamento pelos métodos tradicionais, através da elevação do pH do meio e e precipitação do hidróxido metálico, exige um grande consumo de agente alcalinizante para que a concentração residual de manganês atenda à legislação vigente para padrões de lançamento, ou seja $1,0\text{mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

Diante disso, faz-se necessário a investigação de outras tecnologias para a remoção do manganês e o processo de adsorção se destaca por estar bem descrito na literatura e também por ser economicamente viável, particularmente para efluentes contendo baixo teor do elemento (TAFFAREL e RUBIO, 2010). Dentre os materiais adsorventes disponíveis e de baixo custo, destacam-se as zeólitas naturais e suas formas modificadas, que apresentam alta capacidade de sorção e não introduzem contaminação ambiental adicional (MISAELIDES, 2011). Conforme Muccusker *et al.* (2007), zeólitas são materiais aluminossilicatados hidratados de metais alcalinos terrosos, de estrutura porosa, constituída por tetraedros de sílica e alumínio ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A presença de átomos de alumínio na estrutura da sílica provoca o surgimento de carga negativa, a qual é balanceada com cátions de compensação que se movem pela rede cristalina e permitem sua troca por outros cátions, originando na capacidade de troca iônica das zeólitas (DYER, 2007).

Estudos de adsorção de metais em zeólitas naturais têm sido conduzidos por vários pesquisadores (BLANCHARD *et al.*, 1984; CARVALHO *et al.*, 2005; ERDEM *et al.*, 2004; MOTSI *et al.*, 2009; WINGENFELDER *et al.*, 2005), assim como a aplicação de zeólitas modificadas (KANG e EGASHIRA, 1997; SAN CRISTÓBAL *et al.*, 2010; TAFFAREL e RUBIO, 2009; TAFFAREL e RUBIO, 2010). Visando o tratamento de efluentes industriais, o presente trabalho teve como objetivo o estudo dos parâmetros da adsorção íons de manganês presentes em soluções aquosas em zeólita proveniente do rejeito catalisador de craqueamento de petróleo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo de soluções e análises químicas

O sal $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a., (Synth®), foi utilizado para preparar as soluções sintéticas de manganês (II) utilizada nos ensaios de adsorção. Soluções de NaOH (Synth®) foram preparadas a partir do seu reagente p.a.. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água destilada. As análises químicas dos teores de manganês em solução foram feitas por espectrometria de emissão por fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) fabricado pela Varian Inc, modelo 725-ES.

2.2. Caracterização da amostra de zeólita

A distribuição do tamanho de partícula da amostra de zeólita foi realizada em granulômetro a laser (CILAS® 1064). A análise química semi-quantitativa desta amostra foi obtida por fluorescência de raios-X (Shimadzu® EDX-800). A técnica de difração de raios-X (Shimadzu® XRD-6000) foi realizada para a identificação da fase mineralógica da zeólita. A análise dos parâmetros de superfície foi feita a partir das isotermas de adsorção física de N_2 (Quantachrome® NOVA-1200e), sendo que a área superficial foi calculada pelo método BET e a porosidade, pelo método BJH (SAN CRISTÓBAL *et al.*, 2010).

2.3. Ensaios de adsorção

Primeiramente, realizou-se a ativação da zeólita colocando-se 30g da amostra de zeólita em contato com 500mL da solução 1mol.L^{-1} de NaOH, sob agitação a 250min^{-1} , por 24 horas. Após este período, a polpa obtida foi filtrada em papel de filtro faixa azul e a zeólita foi lavada sucessivamente com água deionizada até que o pH do meio mantivesse em torno de 7. Então, a zeólita foi seca em estufa a 100°C , por 24 horas, para ser utilizada nos ensaios posteriores.

Os ensaios de adsorção de manganês em zeólita foram realizados em batelada, utilizando-se solução sintética contendo manganês na concentração de 50mgL^{-1} , a $25\pm 2^{\circ}\text{C}$, sob agitação de 150min^{-1} . Em todos os ensaios foi utilizada uma polpa na proporção de 100mL de solução sintética para 0,2 g de zeólita ativada. Preliminarmente, foi feita a avaliação do melhor valor de pH da polpa para a adsorção de manganês, testando-se os valores: 4, 5, 6, 6,5, 7 e 8. Os resultados foram avaliados em termos do carregamento de manganês, que corresponde à quantidade de íons Mn^{2+} removido por unidade de massa de zeólita. Os ensaios de adsorção foram realizados nas temperaturas, de 25°C , 34°C , 50°C e 70°C . A cinética da adsorção do Mn^{2+} foi estudada pelos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula. A descrição detalhada destes modelos pode ser consultada no trabalho de Guimarães (2010) As isotermas de adsorção foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich (GUIMARÃES, 2010).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização da amostra de zeólita

A figura 1(a) apresenta a distribuição do tamanho de partículas da amostra de zeólita utilizada no presente estudo. O diâmetro médio da amostra de zeólita em questão foi de $66\mu\text{m}$, com 95% das partículas menores que $99\mu\text{m}$.

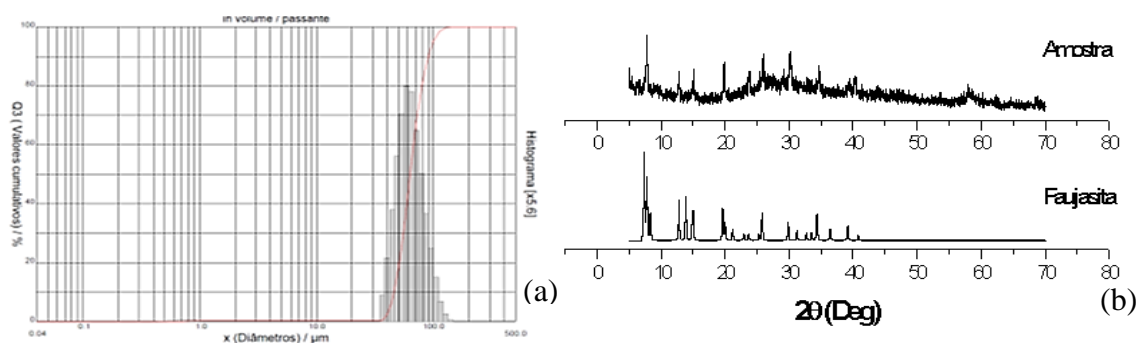


Figura 1. Distribuição do tamanho de partícula da amostra de zeólita (a) e difratogramas da amostra de zeólita e padrão da faujasita (b).

Esta amostra de zeólita possuía uma área superficial de $109\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, volume total de poros de $0,121\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, sendo que o volume de microporos foi de $0,055\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Através da análise de raios-x, foi identificada a fase faujasita, conforme mostra a figura 1(b).

De acordo com a análise de fluorescência de raios-X, a amostra de zeólita utilizada apresentava composição de 29,01% de SiO_2 e 14,23% de Al_2O_3 , além de 49,64% de La_2O_3 e em torno de 7% em óxidos de sódio, titânio, níquel, fósforo, zinco e estrôncio. Os dados obtidos pela técnica de

fluorescência de raios-X estão coerentes com a amostra em questão, por se tratar de uma amostra de um alumino-silicato, dopado com terras raras (lantânio) e indicam uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,04, valor típico das faujasita (DYER, 2007).

3.2. Ensaios de adsorção

A figura 2 apresenta a relação entre o pH da solução de manganês e o carregamento dos íons deste metal durante o processo de adsorção em zeólita.

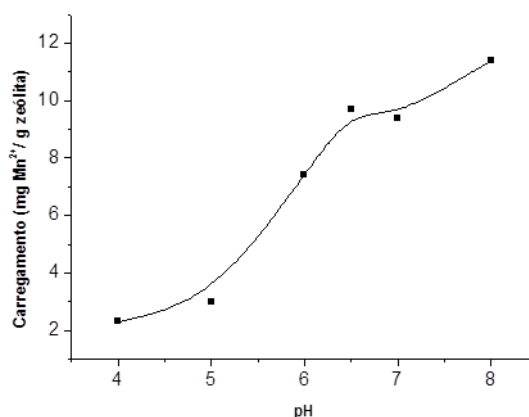


Figura 2. Comportamento da adsorção de íons Mn^{2+} em zeólita para diferentes valores de pH do meio (0,2 g de zeólita para 100 mL de solução Mn^{2+} a 50 mg.L^{-1}), sob agitação de 250 min^{-1} , temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Pode-se observar, pela Figura 2, que o pH em 6,5 proporcionou melhores resultados de carregamento de íons Mn^{2+} , o que corrobora com os resultados encontrados por Taffarel e Rubio (2009). O resultado de carregamento obtido para pH ~ 8 foi superior aos demais, porém nesse caso específico, além da adsorção pode estar ocorrendo concomitantemente a precipitação de íons Mn^{2+} , devido ao próprio valor de pH do meio. Taffarel e Rubio (2009) também observaram que a adsorção de Mn^{2+} é beneficiada pela elevação do pH do meio e consideraram que valores de pH acima de 7 podem levar à formação de hidróxido de manganês, insolúvel. Diante disso, fez-se um estudo da cinética de adsorção, com o pH do meio ajustado em $6,5 \pm 0,2$ conforme disposto na figura 3.

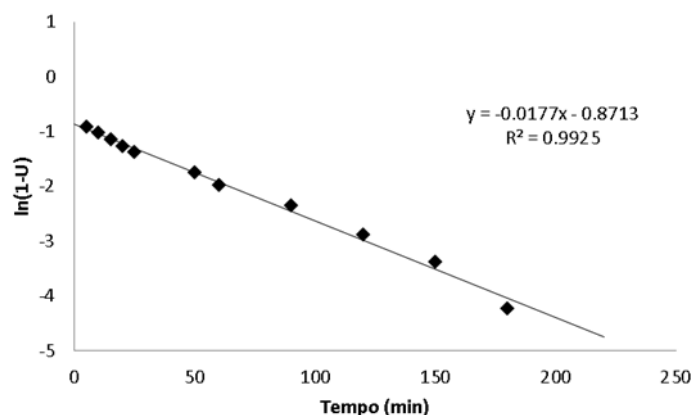


Figura 3. Ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais do carregamento de manganês. Concentrações de Mn^{2+} inicial de 50 mg.L^{-1} e de equilíbrio, $0,0 \text{ mg.L}^{-1}$, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e agitação de 150 min^{-1} .

Como pode ser observado, a cinética de adsorção pode ser descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem, apresentado uma constante de adsorção de $0,0177\text{min}^{-1}$.

O tempo de equilíbrio observado neste estudo cinético foi de 4 horas, para o qual alcançou-se um carregamento de $10,5\text{mg Mn}^{2+}/\text{g}$ zeólita a 25°C , sendo esta a melhor temperatura observada para o estudo em questão. As demais temperaturas testadas, de 34°C , 50°C e 70°C apresentaram carregamentos, no equilíbrio de 8,8, 5,3 e $4,9\text{mg Mn}^{2+}/\text{g}$ zeólita, respectivamente, o que sugere que o processo de adsorção do Mn na zeólita é exotérmico. As isotermas de adsorção de Mn^{2+} pela faujasita estão dispostas na figura 4.

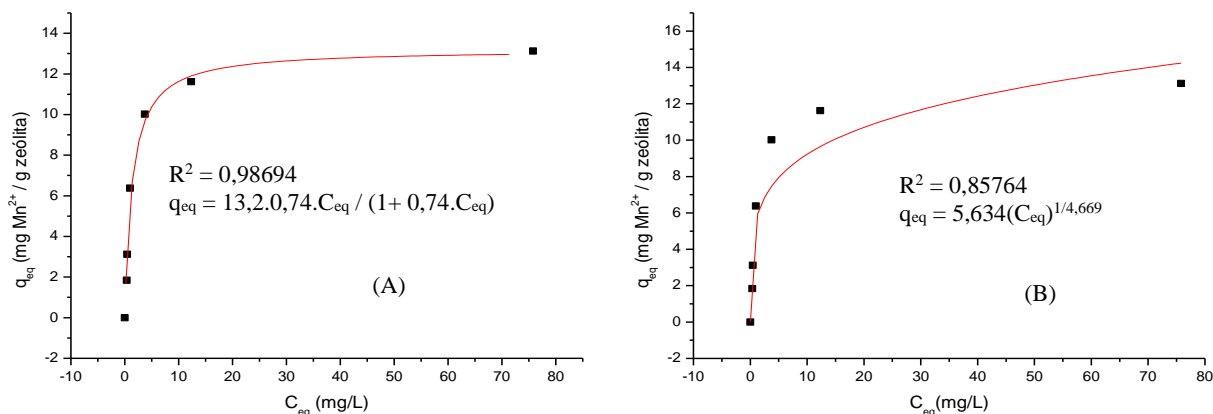


Figura 4. Isotermas de adsorção dos íons Mn^{2+} em faujasita ajustadas aos modelos de Langmuir (A) e de Freundlich (B), obtidas no ensaio realizado a 25°C , 250min^{-1} e concentração de Mn^{2+} a 50mg.L^{-1} .

Na tabela I estão dispostos os parâmetros obtidos com o ajuste a cada um dos modelos apresentados na figura 4.

Tabela I. Parâmetros das Isotermas de adsorção Langmuir e Freundlich, obtidas no ensaio realizado a 25°C , 250min^{-1} e concentração de Mn^{2+} a 50mg.L^{-1}

Modelo	Parâmetros	R^2
Langmuir	$q_{\text{max}} = 13,21 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{g}$ zeólita $K = 0,737$	0,9
Freundlich	$K_f = 5,63 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{g}$ zeólita $n = 4,67$	0,86

Como pode ser observado na tabela 1, o modelo de Langmuir apresentou o maior coeficiente de correlação (R^2) e por isso descreve melhor o comportamento da adsorção do manganês a 25°C , o que implica em adsorção monocamada de íons Mn^{2+} na superfície da zeólita (GUIMARÃES, 2010; TAFFAREL e RUBIO, 2009). Motsi *et al.* (2009), estudando a adsorção de manganês em zeólita (clinoptilolita) também obtiveram melhor ajuste aos dados experimentais utilizando o modelo de Langmuir, em comparação com o modelo de Freundlich.

De acordo com Taffarel e Rubio (2010), a isoterma de Langmuir pode ser descrita por um parâmetro de equilíbrio, uma constante denominada R_L dada pela equação (1):

$$R_L = \frac{1}{1+K+C_0} \quad (1)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de manganês e K é a constante de Langmuir que indica a natureza da adsorção. Para o presente estudo, o valor obtido de R_L foi de 0,02, o que também enquadra a adsorção dos íons Mn^{2+} em faujasita como um processo favorável nas condições adotadas nos presente estudo.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que a adsorção de íons Mn^{2+} em faujasita ocorre de forma mais satisfatória a 25°C e pH da solução em 6,5. Os estudos cinéticos demonstraram que a adsorção pode ser descrita como uma reação de pseudo-primeira ordem. O modelo que melhor se ajustou à isoterma de adsorção foi o proposto por Langmuir, o que ainda reforçou o caráter favorável da adsorção em zeólita dos íons Mn^{2+} . O material proveniente do rejeito de catalisador de craqueamento de petróleo composto por zeólita sintética, identificada neste trabalho como faujasita, pode ser empregado em processos de adsorção de manganês visando o tratamento de efluente industrial.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências FINEP, FAPEMIG, Vale, CNPq e CAPES e à UFOP pelo suporte fornecido para a realização deste trabalho, e em especial ao CNPq pelo fornecimento das bolsas fornecidas para Flávia Donária Reis e Versiane Albis Leão.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*.v.18, p.1501-1507, 1984.

BRASIL. Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelecimento de condições e padrões de efluentes. Conama. Portaria 357: 23 p. 2005.

CARVALHO, W. A.; MANDELLI, D.; DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; FIGUEIREDO, F. C. A. Uses of brazilian natural zeolite in the removal of toxic metal cations from wastewater. In: (Ed.). *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier*, v.158, Part B, 2005.

DYER, A. Chapter 16 Ion-exchange properties of zeolites and related materials. In: (Ed.). *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier*, v.68, 2007. Chapter 16 Ion-exchange properties of zeolites and related materials, p.525-553

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*.v.280, p.309-314, 2004.

GUIMARÃES, D. Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resina de troca iônica. (Dissertação de mestrado). REDEMAT - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, 2010. 149 p.

KANG, S.-J.; EGASHIRA, K. Modification of different grades of Korean natural zeolites for increasing cation exchange capacity. *Applied Clay Science*.v.12, p.131-144, 1997.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C.; JIÅ™Ä- ÄEEJKA, H. V. B. A. C. A. F. S. T. Chapter 2 Zeolite structures. In: (Ed.). Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier, v. Volume 168, 2007. Chapter 2 Zeolite structures, p.13-37

MISAELIDES, P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. Microporous and Mesoporous Materials.v.144, p.15-18, 2011.

MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. International Journal of Mineral Processing.v.92, p.42-48, 2009.

SAN CRISTÓBAL, A. G.; CASTELLÄ³, R.; MARTÍN LUENGO, M. A.; VIZCAYNO, C. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: A comparative study. Applied Clay Science.v.49, p.239-246, 2010.

SILVA, A. M. Remoção do Manganês de efluentes industriais utilizando calcário. (Dissertação de mestrado). REDEMAT - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, 2007. 75 p.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. Minerals Engineering.v.22, p.336-343, 2009.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. Minerals Engineering.v.23, p.1131-1138, 2010.

WINGENFELDER, U.; HANSEN, C.; FURRER, G.; SCHULIN, R. Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites. Environmental Science & Technology.v.39, p.4606-4613, 2005.

